

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 1 月 20 日 (20.01.2005)

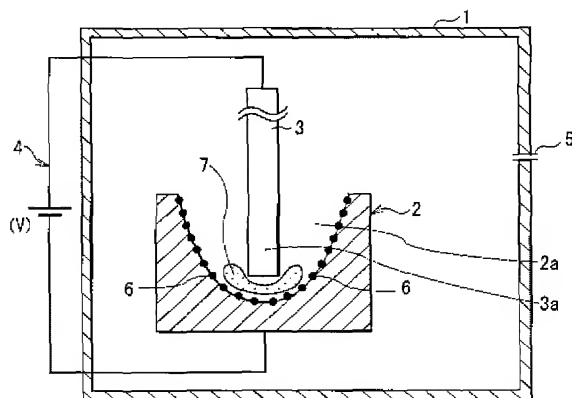
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/005317 A1

- (51) 国際特許分類: C01B 31/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/010109
- (22) 国際出願日: 2004 年 7 月 15 日 (15.07.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-197339 2003 年 7 月 15 日 (15.07.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 黄厚金 (HUANG, Houjin) [CN/JP]; 〒1410001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 梶浦尚志 (KAJIURA, Hisashi) [JP/JP]; 〒1410001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 阿多誠文 (ATA, Masafumi) [JP/JP]; 〒1410001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 藤島 洋一郎 (FUJISHIMA, Youichiro); 〒1600022 東京都新宿区新宿 1 丁目 9 番 5 号大台ビル 2 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CARBON NANOTUBE AND PRODUCTION METHOD THEREFOR AND CARBON NANOTUBE PRODUCING DEVICE

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブおよびその製造方法並びにカーボンナノチューブの製造装置



(57) Abstract: A production method for a carbon nanotube capable of mass-producing a DWCNT with high throughput and at a low defect incidence rate. A first electrode (2) having a hollow (2a) and a rod-form second electrode (3) are provided in a vacuum chamber (1). An inert gas such as helium gas, nitrogen gas or argon gas is introduced into the vacuum chamber (1) to keep it in an atmosphere not containing hydrogen and oxygen gases, and arc discharge is generated between the first electrode (2) and the second electrode (3) in this atmosphere. Heat generated by the arc discharge is properly held on an inner-side surface embraced by the first electrode (2) to keep the surface of the first electrode (2) at temperatures suitable for producing a DWCNT (8). Accordingly, a thread-form DWCNT (8) is continuously produced with no break starting with a catalyst (6).

(57) 要約: DWCNT を高スループットかつ低欠陥発生率で量産することを可能とするカーボンナノチューブ

の製造方法を提供する。真空室 (1) 内に、中空部 (2a) を有する第 1 の電極 (2) と棒状の第 2 の電極 (3) とを備える。真空室 (1) 内はヘリウムガス、窒素ガスあるいはアルゴンガスの不活性ガスが導入され、水素および酸素ガスを含まない雰囲気とされ、この状態で第 1 の電極 (2) と第 2 の電極 (3) との間でアーク放電が発生する。アーク放電によって生じた熱は第 1 の電極 (2) に包容された内側の表面に適度に篋り、第 1 の電極 (2) の表面の温度が DWCNT (8) の生成に適した温度に保たれる。これにより触媒 (6) を起点として糸状の DWCNT (8) が途切れることなく、連続して生成される。

WO 2005/005317 A1

明 細 書

カーボンナノチューブおよびその製造方法並びにカーボンナノチューブの製造装置

技術分野

- [0001] 本発明は、例えば電界効果エミッタ材料や電磁波障害防止用シート材料などに好適なカーボンナノチューブの製造方法およびそれに用いられる製造装置ならびにそれらによって製造されるカーボンナノチューブに関する。

背景技術

- [0002] カーボンナノチューブ(CNT; Carbon Nanotubes)は、材質的な欠陥が少なければ、いわゆるナノエレクトロニクスの分野は言うまでもなく、例えば電界効果エミッタや、機械的強度の極めて高い強化複合材料などにも好適な優れた電気的特性および機械的特性を有する素材として、近年、注目されている(例えば、G. S. Choi, K. H. Son and D. J. Kim, Fabrication of high performance carbon nanotube field emitters, 「Microelectronic Engineering」、2003年4月、第66巻、第1-4号、p. 206-212およびCho YR, Lee JH, Hwang C S, et al.、Characterizations of fine-pitched carbon nanotube pixels for field emitter arrays, 「Japanese Journal of Applied Physics Part 1」、2002年3月、第41巻、第3A号、p. 1532-1535参照。)。
- [0003] なかでも、2層カーボンナノチューブ(DWCNT; Double-Walled Carbon Nanotubes)は、単層カーボンナノチューブ(SWCNT; Single-Walled Carbon Nanotubes)や3層以上の多層カーボンナノチューブ(MWCNT; Multi-Walled Carbon Nanotubes)よりも優れた電気的特性および機械的特性を備えた素材となり得る可能性をしていることから、近年では、特に注目されている。
- [0004] 一例として、カーボンナノチューブを電界効果エミッタに適用する場合について考えると、DWCNTは、エミッタにおける電界効果による電子放出の閾値電圧をSWCNTと同等以下のような低電圧とすることが可能であり、かつその耐久性は3層以上のMWCNTと同等に高いものとすることが可能である。

- [0005] しかしながら、DWCNTを例えば上記のような電界効果エミッタに活用するためには、DWCNTの材質としての欠陥発生率をさらに低減化することが必要である。これは、DWCNTに材質的な欠陥があると、それが電界効果エミッタとしての電氣的な欠陥を生じる重大な要因となるからである。また、DWCNTの材質的な欠陥は、耐久性の低下の要因になる。すなわち、材質的な欠陥部分が例えば空気中で高温の酸素に触れると、その部分に集中して劣化が生じることを、本発明者らは種々の実験により確認している。
- [0006] また、DWCNTは、いわゆる量産化技術が確立されていないため、長い製造時間をかけて少量しか生成できないので、欠陥なく高品質な材質のものを短時間で大量に生産することが困難な現状にある。
- [0007] 当初、DWCNTは、アーク放電法によって生成されることが発見されたが、近年では、フラーレン₆₀およびSWCNTを用いて熱処理して生成するという熱処理法、触媒を用いたCVD (Chemical Vapor Deposition: 化学的気相成長) 法、あるいは水素を含んだ雰囲気中でのアーク放電法によって、DWCNTを生成することが可能であることが提案されている。しかしながら、それらの製造方法はいずれも、少量のDWCNTを長時間をかけて生成することしかできず、量産化を実現することができるような技術については提案されていなかった。
- [0008] 熱処理法では、量産化に対応できるようなスループットを実現することは困難である。また、CVD法やアーク放電法では、純度の高いDWCNTを量産することが困難であるという問題がある。しかも、本発明者らの種々の実験によると、水素ガスのような反応性ガスを用いた従来のCVD法やアーク放電法では、生成されたDWCNTがその反応性ガスに因って損傷を受けて欠陥が発生する確率が高いという問題がある。しかし、このようなCVD法やアーク放電法では、水素ガスのような反応性ガスを用いなければ、實際上、DWCNTを生成することができないので、欠陥発生率を低減化させることは極めて困難であった。
- [0009] ちなみに、従来のアーク放電法によってDWCNTを選択的に生成するには、水素ガスのような反応性ガスの存在が不可欠であるということが提唱されていた (Utchinson, J. L. et al, Carbon2001)。また、ヘリウムガスのような純粋の不活性ガスの雰

囲気中では、DWCNTは生成されなかったという報告もあった(Saito, Y et al, 「The Journal of Physical Chemistry B」、2003年、第107巻、第4号、p. 931-934)。このような報告によれば、従来のアーク放電法では、水素ガスの存在がなければDWCNTを生成することができないということである。

[0010] このように、従来の製造方法では、欠陥発生率を低減化させることは極めて困難であった。また、実質的に量産化に対応できるような製造方法は、提案されていなかった。

発明の開示

[0011] 本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、DWCNTを高スループットかつ低欠陥発生率で量産することを可能とするカーボンナノチューブの製造方法およびそれに用いられる製造装置ならびにそれらによって製造されるカーボンナノチューブを提供することにある。

[0012] 本発明によるカーボンナノチューブの製造方法は、中空部を有する第1の電極の内面に触媒を配置すると共に、第2の電極を、その先端が第1の電極の中空部内に位置するよう配置するもので、第1の電極と第2の電極との間でアーク放電を発生させ、このアーク放電により触媒を起点としてカーボンナノチューブを生成させるものである。

[0013] また、本発明によるカーボンナノチューブの製造装置は、中空部を有すると共に内面に触媒が配置される第1の電極、および先端が第1の電極の中空部内に位置するよう配置された第2の電極を有する真空室と、真空室内に不活性ガスを導入するガス導入手段と、第1の電極と第2の電極との間に所定の電圧を印加しアーク放電を発生させる電圧印加手段とを備えたものである。

[0014] 本発明による第1のカーボンナノチューブは長さが1 μ m以上1mm以下、第2のカーボンナノチューブは長さが1mm以上1cm以下、第3のカーボンナノチューブは長さが1cm以上1m以下である。また、第4のカーボンナノチューブは、長さが1m以上1km以下である。いずれも途切れまたは継ぎ足しのない、連続した一本の糸状のカーボンナノチューブであり、本発明の製造装置または方法によって製造することができる。

[0015] 本発明によるカーボンナノチューブの製造方法または製造装置では、中空部を有する第1の電極と第2の電極と間でアーク放電が発生し、カーボンナノチューブが生成されるが、このアーク放電によって生じた熱は、第1の電極の中空部内に適度に篋り、第1の電極の内面近傍、すなわち第1の電極に配置された触媒の温度がカーボンナノチューブの生成に適した温度に保たれる。これによりアーク放電が継続されている間は、カーボンナノチューブは、触媒を起点として途切れることなく連続した一本の糸状に生成され続ける。

[0016] しかも、本発明による製造方法または製造装置では、不活性ガス、例えばヘリウム、窒素あるいはアルゴンガスのみの雰囲気とすることにより、水素や酸素ガスを含まない雰囲気中であっても、カーボンナノチューブが高スループットで生成される。特に、二層構造のカーボンナノチューブの場合には、水素や酸素ガスを含まない雰囲気中において、低い欠陥発生率で生成される。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の一実施の形態に係るDWCNTの製造装置の概要構成を表す図である。

[図2]糸状のDWCNTが生成される状態を模式的に表す図である。

[図3]DWCNTの回収装置の一例を表す図である。

[図4]DWCNTの回収装置の他の例を表す図である。

[図5]実施例によって製造された糸状のDWCNTの、精製前と精製後でのTGA(TG解析)の結果を表したグラフである。

[図6]実施例によって製造された糸状のDWCNTの、精製前と精製後でのTGA(TG解析)の結果におけるTGの変化率を表したグラフである。

[図7]第1の電極の表面から糸状に生成されるDWCNTのTEMによる拡大写真である。

[図8A]第1の電極の表面から生成されたDWCNTのSEMによる拡大写真である。

[図8B]図8Aよりも拡大率を高くしたDWCNTの写真である。

[図9A]実施例によって製造された糸状のDWCNTをアセトン処理した後にTEMによって撮影した拡大写真である。

[図9B]図9Aのうちの1本のDWCNTの拡大写真である。

[図9C]図9AのDWCNTの束の断面拡大写真である。

発明を実施するための最良の形態

[0018] 以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

[0019] 図1は、本発明の一実施の形態に係るカーボンナノチューブ、例えば二層構造のカーボンナノチューブ(DWCNT)の製造に用いる装置の概要構成を表したものである。

[0020] この二層構造のカーボンナノチューブ(DWCNT)の製造装置は、真空室(チャンバ)1の中に、アーク放電用に、中空部2aを有する第1の電極2と、棒状の第2の電極3とを備えたものである。第1の電極2は、ここでは中空部2aが例えばボウル(bowl)状をなしており、その中空部2aを上面にして設置されている。第2の電極3は、その先端3aが第1の電極2の中空部2a内に位置するよう鉛直に配置されている。真空室1の外部には、第1の電極2と第2の電極3との間に所定の電圧を印加するための電源(直流電源)4が設置されている。この真空室1は、図示しない排気ポンプにより減圧されると共に、ガス導入口5を通じて不活性ガス、例えばヘリウムガス、窒素ガスあるいはアルゴンガスが導入されるようになっている。

[0021] 本実施の形態では、DWCNTを製造するに際して、真空チャンバ1内では、まず、例えばHe(ヘリウム)のみからなる不活性ガスが充填された後、減圧され、その減圧雰囲気中でアーク放電が行われるようになっている。すなわち、本実施の形態では、水素および酸素を含まない雰囲気となっている。

[0022] 第1の電極2はカーボン(C)により形成されており、直流アーク放電におけるカソードとして用いられる。この第1の電極2には、その中空部2aの表面(壁面)に、DWCNTの生成の起点となる触媒6が分散して混在または担持されており、その触媒6が分散された壁面で第2の電極3の先端部3aを包囲している。触媒6としては、例えばFeS(硫化鉄)のような金属硫化物よりなる金属微粒子が用いられるが、この触媒6は第2の電極3に混在させてもよい。

[0023] このように本実施の形態では、第1の電極2は、第2の電極3の先端部3aを包囲していることから、そのアーク放電によって生じた熱による表面の温度を、DWCNTの生

成可能な温度に維持することができるようになっている。

- [0024] なお、第1の電極2は、中空部分を有し、電極表面に配置された触媒の近傍の一定の空間領域にアーク放電により生じた熱を籠もらせることができる形状であればよい。従って、ボウル状に限らず、コーン(円錐)状などでも、一方にのみ開口を有する閉曲面状のものであればよい。その他、一面のみを開口としたものであれば、直方体状(箱状)、シリンダ(縦穴)状でも適用可能である。
- [0025] 一方、第2の電極3も、カーボン(C)により形成されており、直流アーク放電におけるアノードとして用いられると共に、DWCNTを生成するための材料(炭素)の供給源として用いられる。この第2の電極3の外形は例えば円柱状または角柱状などが可能である。
- [0026] 本実施の形態の製造装置では、バッファガスとして例えばヘリウム(He)ガスを用いて水素および酸素を含まない雰囲気中に保たれた真空室1内において、第1の電極2と第2の電極3との間で直流アーク放電を行う。その直流アーク放電によって、直流アークプラズマ7が発生して、直流アーク放電の電氣的エネルギーが熱的エネルギーに変化すると共に、第2の電極3の炭素がDWCNTを生成するための材料として第1の電極2の表面に供給される。
- [0027] 第1の電極2の表面では、図2に模式的に示したように、直流アーク放電によって供給されてきた炭素が、触媒6を起点として糸状のDWCNT8になっていく。直流アーク放電が継続されている間は、例えば第1の電極2の内側の空間(中空部2a)にDWCNT8が溜まってしまふなどして炭素の供給や十分な直流アーク放電が妨げられることがなければ、DWCNT8の生成は途切れることなく安定的に連続される。よって、途切れまたは継ぎ足しのない、連続した一本の糸状のDWCNT8が容易に得られる。
- [0028] このようにして製造されたDWCNT8の長さは特に限定されないが、例えば、長さが1 μ m以上1mm以下のもの、長さが1mm以上1cm以下のもの、長さが1cm以上1m以下のもの、あるいは長さが1m以上1km以下のものが得られる。また、例えば、長さが1m以上1km以下のものを切断して、より短い長さのものを得ることも可能である。
- [0029] 長さが1 μ m以上1mm以下のDWCNT8は、例えばFED(Field Emission Display; 電界電子放出ディスプレイ)等に用いるペイント基材として有用である。

- [0030] 長さが1mm以上1cm以下のDWCNT8は、例えば電磁波吸収剤あるいはナノデバイスの基材として有用である。
- [0031] 長さが1cm以上1m以下のDWCNT8は、例えばナノワイヤリングが可能である。
- [0032] 長さが1m以上1km以下のDWCNT8は、例えば橋梁を支持するワイヤ、クレーンのロープ材をはじめとして建築・土木材料、構造材料、機械材料、装置部品などとして広汎な応用が期待できる。従来この種の構造物を支えたり装置の一部に使用されるワイヤは、直径が大きくなり構造物全体あるいは装置全体も大型化してしまっていた。これに対して、本発明のDWCNT8は剛性が高いので構造物あるいは装置の小型軽量化に有利である。更に、導電性を有するDWCNT8にあつては、電力を送電するケーブルに利用すれば、ナノチューブを束ねることにより径の小さいナノチューブワイヤでも大電力を送電することができると共に、DWCNT8の軽量さおよび強靱さの故に、送電ケーブルを支持する鉄塔の間隔も1km程度の長い間隔とすることができる。
- [0033] このように、本実施の形態では、糸状のDWCNT8を、触媒6を起点として途切れることなく連続して安定的に生成することができるので、DWCNTの量産に対応することが可能となる。また、直流アーク放電の継続時間を制御することによって、連続して生成される糸状のDWCNT8の長さを1mmでも1cmでも1mでも、あるいはさらに長く1kmでも、またそれ以上であっても所望の長さにすることが可能である。
- [0034] しかも、本実施の形態では、水素および酸素ガスを含まない雰囲気中で糸状のDWCNT8を生成することが可能である。DWCNT8に対する反応性の高い水素ガスや酸素ガスのような反応性ガスの存在に起因した欠陥の発生率を、従来の一般的なCVD法やアーク放電法などによる製造方法の場合と比べて飛躍的に低減して、信頼性および耐久性の高いDWCNT8を製造することができる。
- [0035] 〔変形例1〕
- 図3は、本発明の変形例1を表すものである。本変形例の製造装置は、生成されるDWCNT8を回収する回収装置としての網状部材(メッシュ)9を備えたことを除いては、上記実施の形態の製造装置と同一の構成を有している。したがって、同一の構成要素には同一の符号を付してその説明を省略する。

- [0036] この網状部材9は、雰囲気ガスの対流により生じるガス圧G1, G2によってDWCNT8を互いに絡み合わずに網状部材9の表面に沿って略直線状に生成させ、回収を容易にするためのものである。網状部材9の材料としては、1000℃程度の高温雰囲気曝されても変形しない材料であれば特に限定はなく、例えば、タングステン、鉄若しくはこれらのうちの少なくとも1種を含む合金、またはセラミクス若しくは鉄等の金属を複合させたセラミクスが挙げられる。網状部材9の網の細かさは、DWCNT8と絡みやすい細かさであることが好ましい。すなわち、後述するように雰囲気ガスが網状部材9を通過することによりDWCNT8を網状部材9に押圧しながらもDWCNT8が網状部材9の網目を通過することがないように設定されていることが好ましい。例えば、メッシュの直径を例えば100 μ mから5cmの範囲に選択することができる。
- [0037] 網状部材9は、第1の電極2から離間して配設されていることが好ましい。また、網状部材9と第1の電極2の開口との距離は、網状部材9と第1の電極2の開口との間で電界による放電が生じず、かつガス圧G1, G2が網状部材9に作用する距離であることが好ましく、例えば1cm以上50cm以下とすることができる。また、網状部材9は、DWCNT8の量の増加に伴って適宜移動可能としてもよい。なお、網状部材9は、必ずしも図3に示したように水平に設置される必要はなく、例えば断面V字状になるように設置されていてもよい。
- [0038] 本変形例では、上記実施の形態と同様に第1の電極2と第2の電極3との間でアーク放電を発生させながら、DWCNT8を連続して生成させると、図3の矢印で示したように、網状部材9を通して雰囲気ガスの対流によりガス圧G1, G2が生じる。ガス圧G1により、DWCNT8は網状部材9の表面に押圧される。また、ガス圧G2により、DWCNT8に対して第2の電極3から離れる方向へと引く力が働く。よって、DWCNT8は網状部材9の表面に沿って略直線状に伸び、自己あるいは他のDWCNT8と絡み合うことがなくなる。したがって、上記実施の形態で説明したような例えば1cmないし1mの長さのDWCNT8が容易かつ確実に生成される。
- [0039] このような略直線状に延びた状態で生成されるDWCNT8を、略直線状態を維持して回収するには、網状部材9に沿って成長したDWCNT8を第1の電極2の外側へと回収するようにすればより好ましい。真空室1あるいは第1の電極2の容積や寸法など

に制約されることによりDWCNT8の生成の継続が途中で妨げられるおそれがなく、DWCNT8が自己および他のDWCNT8と絡み合う事態の発生を防ぐことができるからである。

[0040] 本変形例では、回収装置として網状部材9を備えるようにしたので、極めて長いDWCNT8を容易かつ確実に生成することができると共に、金属メッシュ9によりDWCNT8の回収が容易になり、量産に有利である。また、真空室1や第1の電極2の容積や寸法などによって生成継続時間が制約されることがなくなり、糸状のDWCNT8の生成を途中で停止することなく時間的に連続して行うことが容易になる。

[0041] なお、本変形例の回収装置は、雰囲気ガスが通過可能な隙間を有するものであればよく、網状部材9には限られない。例えば、スティック状、棧状あるいは格子状のものを用いてもよい。

[0042] 〔変形例2〕

図4は、回収装置の他の例を表している。本変形例では、DWCNT8を回転するローラ9Aの表面に吸着させるなどして巻き付けながら回収するローラ式の回収装置を用いている。これにより、1mないし1kmと極めて長いDWCNT8であっても容易に回収することができ、更に量産に有利である。

[0043] ローラ9Aと第1の電極2の開口との距離は、変形例1と同様に、例えば1cm以上50cm以下とすることが好ましい。また、巻き取られたDWCNT8の量の増加に伴って適宜移動可能としてもよい。更に、ローラ9Aと第1の電極2との間に図示しないガイド部材またはガイドローラを設けてもよい。なお、ローラ9Aは図4に示した例に限られず、3つ以上設けてもよい。更に、網状部材9とローラ9Aとを組み合わせ、網状部材9をガイド部材としてDWCNT8をローラ9Aの方へ導くようにしてもよい。

[0044] 〔実施例〕

次に、上記のような2層構造のカーボンナノチューブの製造装置およびそれを用いた2層構造のカーボンナノチューブの製造方法の具体的な実施例について説明する。

[0045] 糸状のDWCNT8は、上記の実施の形態で説明したように、第1の電極2の内側の、第2の電極3に面した表面の触媒6を起点として生成される。

- [0046] 本実施例では、第1の電極2としては、図1に示したような第2の電極3を包容するボウル状で、触媒6としてNiS(硫化ニッケル), CoS(硫化コバルト), FeS(硫化鉄)を1:1:1の比率で含むと共に微量の(1重量%) Sn(錫)を含んだものを用いた。第2の電極3としては、断面寸法が15×15mmで、長さが250mmの、Ni(ニッケル), Co(コバルト), FeS(硫化鉄)を12:3:5の比率で4.5重量%含んだ炭素棒を用いた。電源6による直流アーク放電の際の電流は180Aを保つようにした。
- [0047] 金属メッシュ9を、回収装置として第1の電極2の開口から垂直方向に30cm離れた位置に配置して、第1の電極2から生成された糸状のDWCNT8を回収するようにした。バッファガスとしては、純度99.9999%のHe(ヘリウム)を用いて、DWCNT8を生成する際の真空室1内の雰囲気圧を80[kPa]に保つようにした。
- [0048] このような製造条件で、実際にDWCNT8を生成した。そして、生成されたDWCNT8に対して精製を施した。
- [0049] 具体的には、生成されたDWCNT8を室温で24時間に亘って3N窒素酸化物溶液中で攪拌し、その後、遠心分離機および超音波洗浄器に複数回に亘ってかけて、不純物を除去した。そして60℃で10時間に亘って乾燥させた。
- [0050] このようにして製造されたDWCNT8をTEM装置(HRTEM, HF2000, Hitachi製)で観察するために、さらにアセトン処理および超音波処理を行った。そして、TEMによる観察および写真撮影を行った。また、TGA装置(Perkin-Elmer, Phylis1 TGA)を用いてTGA(温度重量解析)を行った。そのTGAの測定ランピングレートは5℃/min(分)とした。
- [0051] 次に、上記のようにして得られたDWCNT8について説明する。
- [0052] 図7は、第1の電極2の表面から糸状に生成されるDWCNT8のTEMによる拡大写真である。この写真は、直流アーク放電を開始してから10分後に、真空室1の観察用窓から観察される状態を撮影したものである。糸状のDWCNT8は白色の煙のように見えるが、これは、高温や直流アーク放電によって生じる強力なUV(紫外)線による光輝に起因するものと想定される。
- [0053] 直流アーク放電を開始してから数分間で、数cm程度の長さのDWCNT8が束状になって第1の電極2の表面の触媒6を起点として生成され始める。これらの糸状のDW

CNT8の多くは、急速に、30cm以上の長さに成長して行く。そしてやがては、その量が多くなって、第1の電極2と回収用メッシュ9との間の空間に満ちるようになる。条件を整えてやると、直流アーク放電を開始してから20分後に、300〜500mgのDWCNT8が回収された。これは、従来の触媒CVD法によるDWCNTの製造方法によって同量のDWCNTを製造する場合と比べて、本実施例の製造方法によれば飛躍的に速い速度でDWCNT8を製造することができることを意味している。

[0054] 図8Aは、第1の電極2の表面から生成されたDWCNT8のSEMによる拡大写真である。この拡大写真に示されている糸状のDWCNT8の一本分の直径は、1〜100 μm となっている。本実施例によるDWCNT8は、従来の一般的な製造方法によって得られるDWCNT8と比べて、機械的強度が飛躍的に高いものとなっている。また、図8Bは、図8Aよりもさらに拡大率を高くして本実施例によるDWCNT8を撮影したSEMによる拡大写真である。この写真によれば、多数の数nmから数10nmの直径の糸状のDWCNT8やその束が粗く並んでいることが分かる。

[0055] 図9Aは、本実施例によって製造された糸状のDWCNT8をアセトン処理した後にTEMによって撮影した拡大写真である。この標本の一例では、金属粒子等が目立つが、アモルファスカーボンは超音波処理を行った後でも極めて少量しか存在していない。これは、従来の一般的なアーク放電法によって得られるDWCNT8の場合とは極めて対照的である。

[0056] 図9Bは、本実施例によって製造された糸状のDWCNT8のうちの1本をTEMによって撮影した拡大写真である。また、図9Cは、本実施例によって製造された、束になった糸状のDWCNT8の断面をTEMによって撮影した拡大写真である。この拡大写真に示されているDWCNT8は、1本の直径が、一般的な従来のCVD法やアーク放電法などによって製造されたDWCNT8と同様の2〜7nmとなっている。また、この拡大写真に示されているDWCNT8における内外2層間の間隔は、0.36〜0.42nmであり、グラファイトカーボンやMWCNTの場合の典型的な値である0.34nm程度と比較して、若干大きくなっている。

[0057] 炭素の原材料量に対して製造される糸状のDWCNT8の収率は50%以上であると推定される。

- [0058] 図5および図6は、本実施例によって製造された糸状のDWCNT8の、精製前と精製後でのTGA(TG解析)の結果を表した特性図である。これら図5、図6において、aが酸化処理前を、bが酸化処理後をそれぞれ表している。
- [0059] 本実施例によって製造された糸状のDWCNT8では、未精製のもので60重量%の金属触媒成分を含んでいても、焼失開始温度が600℃付近となっており、本実施例で用いた第2の電極3を用いて従来の一般的なアーク放電法で製造されたDWCNTの焼失開始温度の典型例である300℃と比べると、極めて高い焼失開始温度となっていることが分かった。このことから、本実施例によって製造されたDWCNT8では、未精製時に含まれている金属触媒成分は、このDWCNT8の焼失開始温度を低下させるものではないことが明らかとなった。
- [0060] また、本実施例によって製造された糸状のDWCNT8に室温での単純な酸化処理を施した後には、金属触媒成分は6.8重量%に低下した。これは、含まれていた金属触媒成分のほとんどは容易に除去できる程度にDWCNT8に含まれていただけであって、除去できないほど強固にDWCNT8に取り込まれていたのではなかったことを示唆している。
- [0061] また、本実施例によって製造された糸状のDWCNT8では、酸化処理後でもTGA解析結果の重量変化率のピークは720℃付近になっており、耐酸化性については酸化処理後でもほとんど変化しないことが分かった。
- [0062] ここで、本発明者らは、上記のDWCNT8を製造したものと同様の製造装置を用い、触媒6をSWCNTを生成するためのものに変更して、SWCNTを生成する実験を行った。その結果、上記のような第1の電極2を用いた製造方法では、生成されるSWCNTが欠陥を生じたとしてもそれを自己治癒する作用があるらしいことが推定された。また、水素ガスや酸素ガスのような反応性ガスのない雰囲気中で生成すること、および中空部2aを有する第1の電極2を用いることによって、生成されるSWCNTの欠陥発生率を飛躍的に低いものに抑えることができることが確認された。
- [0063] また逆に、比較例として、第1の電極2を用いることなく従来の一般的な棒状のカソードを用いて、その他の触媒等の条件は本実施例と同様に設定して直流アーク放電を行ってDWCNT8を生成するという実験を試行したところ、得られたCNTのほとんど

どはSWCNTであり、DWCNT8はごく僅かしか生成されなかった。

- [0064] これらのことから、本実施例で用いたような第1の電極2と、水素ガスや酸素ガスのような反応性ガスのない雰囲気中で直流アーク放電を行うことが、糸状のDWCNT8を安定的に連続して生成するために大きく寄与するものであることが推定される。
- [0065] 以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形が可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、2層構造のDWCNT8を製造する場合について説明したが、本発明によるカーボンナノチューブの製造方法または製造装置は、2層構造に限らず、単層構造または3層以上の構造のカーボンナノチューブの製造などにも適用可能である。
- [0066] また、上記実施の形態および実施例では、製造装置の構成を具体的に挙げて説明したが、回収装置など上記実施の形態において説明した全ての構成要素を備える必要はなく、また、付带的に必要な保守用窓などの他の構成要素を更に備えていてもよい。
- [0067] 以上のように本実施の形態または本実施例のカーボンナノチューブの製造方法または製造装置によれば、DWCNTなどの欠陥発生率を、従来の製造方法または製造装置によって製造されるものよりも、飛躍的に低減化することができ、かつそれを安定的に連続して製造することができる。
- [0068] 以上説明したように本発明のカーボンナノチューブの製造方法または本発明のカーボンナノチューブの製造装置によれば、中空部を有する第1の電極の内面に触媒を配置すると共に、第2の電極を、その先端が前記第1の電極の中空部内若しくはその近傍に位置するよう配置し、前記第1の電極と前記第2の電極との間でアーク放電を発生させるようにしたので、アーク放電によって生じた熱が第1の電極の中空部に籠り、触媒が配置された表面の温度がカーボンナノチューブの生成に適した温度に保たれる。従って、直流アーク放電を継続している間は、カーボンナノチューブが袋状電極の触媒を起点として途切れることなく連続した一本の糸状に生成し続けられる。これにより、カーボンナノチューブを安定的に量産することが可能となる。
- [0069] 特に、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気において、水素ガスおよび酸素ガスを含まな

い状態で行うようにすれば、カーボンナノチューブの欠陥発生率を、従来の製造方法または製造装置によって製造されるものよりも、飛躍的に低減化することができる。

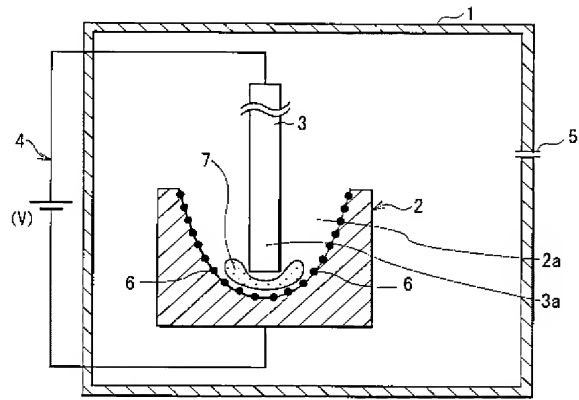
[0070] また、本発明のカーボンナノチューブによれば、その長さが、1mm以上、より望ましくは1cm以上、さらに望ましくは1m以上の、途切れまたは継ぎ足しのないものであるようにしたので、例えば長い繊維状のカーボンナノチューブを必要とする用途や所望の長さに切断して利用することが要請されるような種々の用途などにもカーボンナノチューブを活用することが可能となる。

請求の範囲

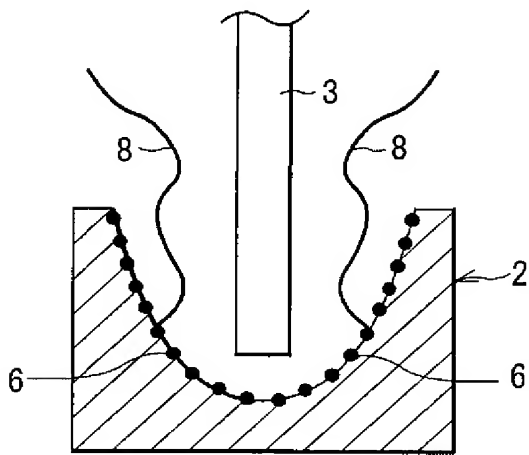
- [1] 触媒を起点としてカーボンナノチューブを生成させる方法であって、
中空部を有する第1の電極の内面に触媒を配置すると共に、第2の電極を、その先端が前記第1の電極の中空部内に位置するよう配置し、前記第1の電極と前記第2の電極との間でアーク放電を発生させる
ことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。
- [2] 前記カーボンナノチューブとして二層構造のカーボンナノチューブを成長させる
ことを特徴とする請求の範囲第1項記載のカーボンナノチューブの製造方法。
- [3] 前記カーボンナノチューブとして単層構造のカーボンナノチューブを成長させる
ことを特徴とする請求の範囲第1項記載のカーボンナノチューブの製造方法。
- [4] 前記アーク放電を不活性ガスのみからなる減圧雰囲気中で行う
ことを特徴とする請求の範囲第1項記載のカーボンナノチューブの製造方法。
- [5] 前記アーク放電をヘリウムガス、窒素ガスまたはアルゴンガスの減圧雰囲気中で行う
ことを特徴とする請求の範囲第4項記載のカーボンナノチューブの製造方法。
- [6] 前記第1の電極はボウル状の電極、第2の電極は棒状の電極である
ことを特徴とする請求の範囲第1項記載のカーボンナノチューブの製造方法。
- [7] 前記第1の電極と前記第2の電極との間でアーク放電を発生させながら、カーボンナノチューブを連続して生成させる
ことを特徴とする請求の範囲第1項記載のカーボンナノチューブの製造方法。
- [8] 中空部を有すると共に内面に触媒が配置される第1の電極、および先端が前記第1の電極の中空部内に位置するよう配置された第2の電極を有する真空室と、
前記真空室内に不活性ガスを導入するガス導入手段と、
前記第1の電極と第2の電極との間に所定の電圧を印加しアーク放電を発生させる電圧印加手段と
を備えたことを特徴とするカーボンナノチューブの製造装置。
- [9] 前記不活性ガスはヘリウム、窒素またはアルゴンガスである
ことを特徴とする請求の範囲第8項記載のカーボンナノチューブの製造装置。
- [10] 前記第1の電極はボウル状電極である

- ことを特徴とする請求の範囲第9項記載のカーボンナノチューブの製造装置。
- [11] 生成されるカーボンナノチューブを回収する回収手段を備えた
- ことを特徴とする請求の範囲第8項記載のカーボンナノチューブの製造装置。
- [12] 長さが $1\mu\text{m}$ 以上 1mm 以下である
- ことを特徴とするカーボンナノチューブ。
- [13] 長さが 1mm 以上 1cm 以下である
- ことを特徴とするカーボンナノチューブ。
- [14] 長さが 1cm 以上 1m 以下である
- ことを特徴とするカーボンナノチューブ。
- [15] 長さが 1m 以上 1km 以下である
- ことを特徴とするカーボンナノチューブ。

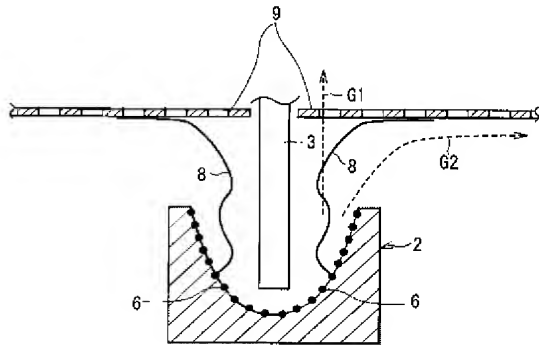
[図1]



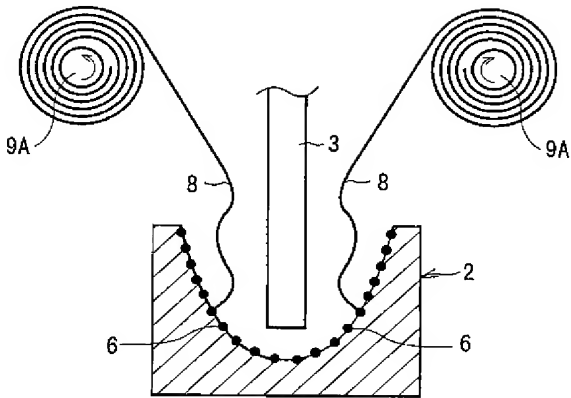
[図2]



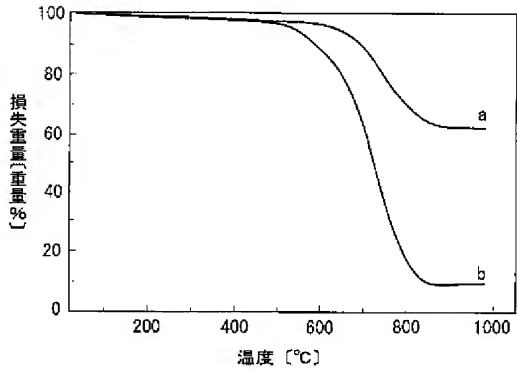
[図3]



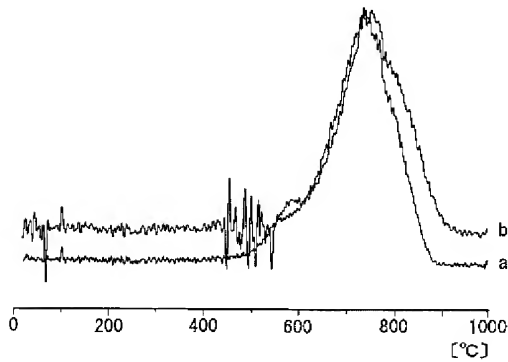
[図4]



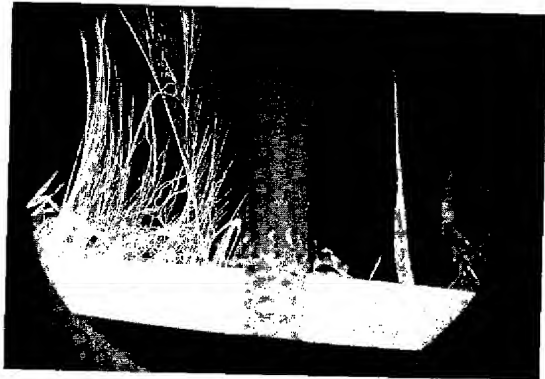
[図5]



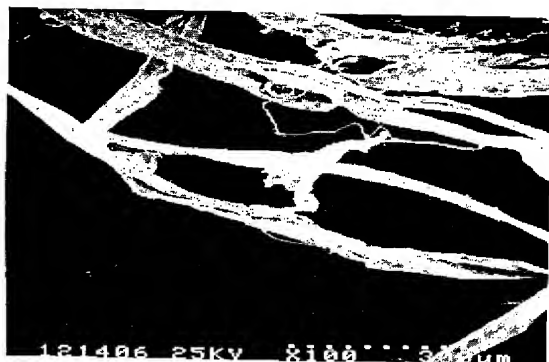
[図6]



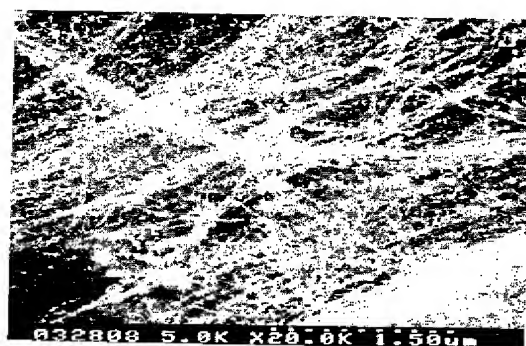
[図7]



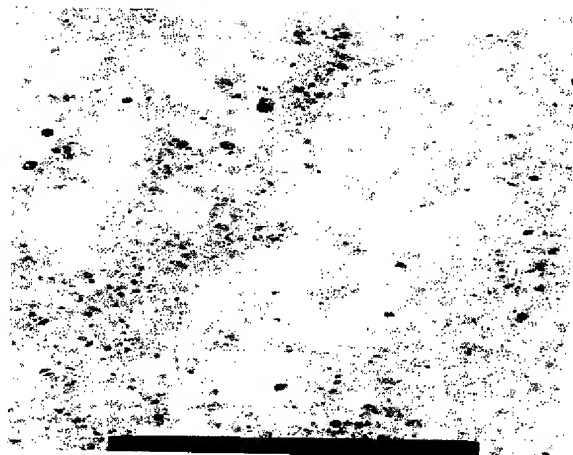
[図8A]



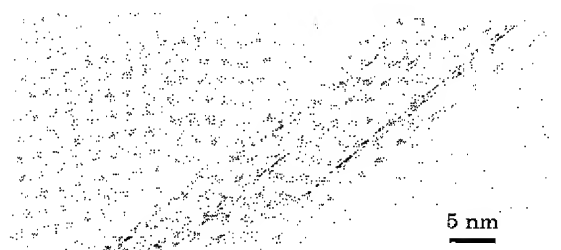
[図8B]



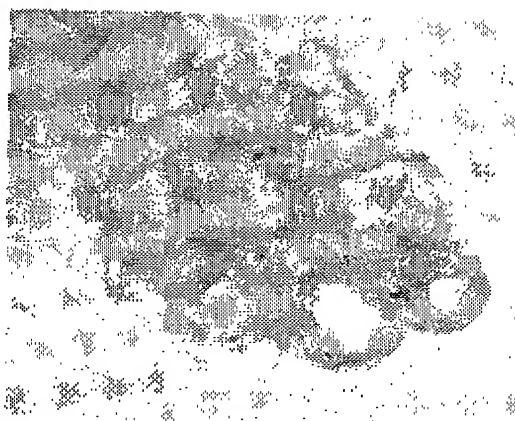
[図9A]



[図9B]



[図9C]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010109

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), JSTplus (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Houjiin HUANG et al., Large-scale rooted growth of aligned super bundles of single-walled carbon nanotubes using a directed arc plasma method, Chemical Physics Letters, 2001, Vol.343, pages 7 to 14	1, 3-14 2
P, X	Houjiin HUANG et al., High Quality Double-Walled Carbon Nanotube Super Bundles Grown in a Hydrogen-Free Atmosphere, J.Phys.Chem.B, 2003, Vol.107, No.34, pages 8794 to 8798	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 October, 2004 (06.10.04)

Date of mailing of the international search report
26 October, 2004 (26.10.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010109

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2002/030816 A1 (FULLERENE INTERNATIONAL CORP.), 18 April, 2002 (18.04.02), Claims & JP 2004-518600 A & EP 1328472 A1 & CA 2424969 A	2
Y	JP 2003-34515 A (Noritake Ise Denshi Kabushiki Kaisha), 07 February, 2003 (07.02.03), Claims (Family: none)	2
X	H.W.ZHU et al., Direct Synthesis of Long Single-Walled Carbon Nanotube Stands, SCIENCE, 2002, Vol.296, pages 884 to 886	14
X	JP 2002-515847 A (WILLIAM MARSH RICE UNIVERSITY), 28 May, 2002 (28.05.02), Concrete examples 2, 3 & WO 98/39250 A1 & AU 6545698 A & CA 2283502 A & EP 1015384 A1 & US 2002/85968 A1	12,13
X	JP 2001-180920 A (NEC Corp.), 03 July, 2001 (03.07.01), Par. No. [0063] (Family: none)	12,13
X	Houjiin HUANG et al., Metal Sulfide Catalyzed Growth of Carbon Nanofibers and Nanotubes, Carbon, 2003, Vol.41, No.3, pages 615 to 618	1,4-14
X	Houjiin HUANG et al., Improved Oxidation Resistance of Single-Walled Carbon Nanotubes Produced by Arc Discharge in a Bowl-like Cathode, Nano Letters, 2002, Vol.2, No.10, pages 1117 to 1119	1,3-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010109

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 15
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
The description fails to verify the fact that a carbon nanotube having a length of 1 m to 1 km has actually been obtained, and realizing that length is not obvious to a person skilled in the art from the description.
Therefore, claim 15 does not disclose (continued to extra sheet.)
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010109

Continuation of Box No.II-2 of continuation of first sheet(2)

the invention within the meaning of Article 5 of the PCT, and is not supported by the disclosure of the description within the meaning of Article 6 of the PCT.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C01B31/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C01B31/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)、JSTplus (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	Houjiin HUANG, et al, Large-scale rooted growth of aligned super bundles of single-walled carbon nanotubes using a directed arc plasma method, Chemical Physics Letters, 2001, vol. 343, p. 7-14	1, 3-14 2
P X	Houjiin HUANG, et al, High Quality Double-Walled Carbon Nanotube Super Bundles Grown in a Hydrogen-Free Atmosphere, J. Phys. Chem B, 2003, vol. 107, no. 34, p. 8794-8798	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.10.2004

国際調査報告の発送日

26.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋 美佐子

4 G

9 4 3 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) : 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 2002/030816 A1 (FULLERENE INTERNATIONAL CORPORATION) 2002. 04. 18, 特許請求の範囲 & JP 2004-518600 A & EP 1328472 A1 & CA 2424969 A	2
Y	JP 2003-34515 A (リカ伊勢電子株式会社) 2003. 02. 07, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	2
X	H. W. ZHU, et al, Direct Synthesis of Long Single-Walled Carbon Nanotube Stands, SCIENCE, 2002, vol. 296, p. 884-886	14
X	JP 2002-515847 A (ウィリアム・マーシュ・ライス・ユニバーシティ) 2002. 05. 28, 具体例2, 3 & WO 98/39250 A1 & AU 6545698 A & CA 2283502 A & EP 1015384 A1 & US 2002/85968 A1	12, 13
X	JP 2001-180920 A (日本電気株式会社) 2001. 07. 03, 【0063】 (ファミリーなし)	12, 13
X	Houjiin HUANG, et al, Metal Sulfide Catalyzed Growth of Carbon Nanofibers and Nanotubes, Carbon, 2003, vol. 41, no. 3, p. 615-618	1, 4-14
X	Houjiin HUANG, et al, Improved Oxidation Resistance of Single- Walled Carbon Nanotubes Produced by Arc Discharge in a Bowl- like Cathode, Nano Letters, 2002, vol. 2, no. 10, p. 1117-1119	1, 3-14

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☒ 請求の範囲 15 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
1 m以上1 k m以下の長さのカーボンナノチューブが実際に得られたことは明細書から確認できず、前記長さのものを得ることが明細書から当業者に自明ともいえない。
従って、請求の範囲15はPCT第5条の意味において開示を欠き、PCT第6条の意味での明細書の開示による裏付けを欠いている。
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。